

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265065

(P2000-265065A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 L 83/07
 C 08 G 77/14
 C 08 L 83/05

識別記号

F I
 C 08 L 83/07
 C 08 G 77/14
 C 08 L 83/05

テマコード(参考)
 4 J 0 0 2
 4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-72304

(22) 出願日 平成11年3月17日 (1999.3.17)

(71) 出願人 000109185
 ダウ コーニング アジア株式会社
 東京都千代田区丸の内1丁目1番3号
 (72) 発明者 グレッグ アラン ザンク
 東京都渋谷区大山町33-16
 (72) 発明者 須藤 通孝
 神奈川県小田原市国府津4-5-42
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬 (外4名)
 F ターム(参考) 4J002 CP041 CP131 QQ01
 4J035 BA12 CA021 GA01 GA10
 GB03 GB10 LB01 LB02 LB16
 LB20

(54) 【発明の名称】 有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体の製造方法

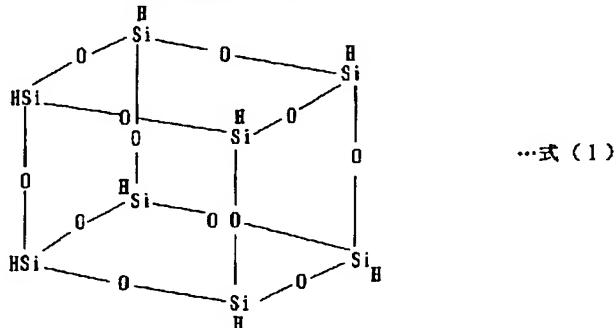
(57) 【要約】

【課題】 有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体の製造方法。

【解決手段】 ハイドロシリレーション触媒の存在下、
 水素化オクタシルセスキオキサン1モルに対して、下記
 一般式で表されるビニル基含有化合物を0.2モル以上、
 3モル未満の範囲で反応させることを特徴とする有機溶
 剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基
 含有化合物共重合体の製造方法。CH₂=CH-L-C
 H=CH₂ (ここでLは次の(a)又は(b)から選ばれ
 る。(a)炭素数3~10の2価の炭化水素基、(b)-(SiR₂O)_m-SiR₃ ; mは1≤m≤10、Rは炭素数1~6のアルキ
 ル基又は炭素数6~9のアリール基)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイドロシリレーション触媒の存在下、下記一般式(1)で表される水素化オクタシルセスキオキサン(A)の1モルに対して、下記一般式(2)で表されるビニル基含有化合物(B)を0.2モル以上、3*



(ここでLは次の(a)又は(b)から選ばれる。

(a) 炭素数3~10の2価の炭化水素基

(b) $-(SiR_2O)_n-SiR_2-$

$$m: 1 \leq m \leq 10$$

Rは、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~9のアリール基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、籠型構造を有する有機溶剤可溶性のオルガノポリシロキサン、特にオクタシルセスキオキサン含有共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、オルガノポリシロキサンは、耐熱性、電気絶縁性、耐炎性、耐候性等に優れているので、半導体のレジスト材料、モーター用絶縁材料、トランジスタ用浸絶縁材料、塗料、プライマー等として利用されている（伊藤邦雄編「シリコーンハンドブック」日刊工業新聞社、1990年発行参照）。オルガノポリシロキサンは、各種組成、構造のものが知られ、その物性も変化に富んでいる。

【0003】しかしながら、これらの電気・電子材料には更なる特性の改善が求められている。この様な特性として、例えば、絶縁性、耐熱性、耐久性等があげられる。

【0004】シルセスキオキサンを共重合成分とする共重合体の製造方法に関して、下記の先行技術が知られている。Lichtenhan等は、多面体オリゴメリックシルセスキオキサン（polyhedral oligomeric silsesquioxane）を、アミン等を官能基とする二官能性のシラン、シロキサン、又は有機金属化合物で架橋（結合）した共重合体の製造方法について開示している（Lichtenha

* モル未満の範囲で反応させることを特徴とする有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体の製造方法。

【化1】

…式(1)

n. J. D. ; Gilman, J. W. 等の米国特許第5,412,053号明細書、Lichtenhan, J. D. , Gilman, J. W. 等の米国特許第5,

20 589,562号明細書、Lichtenhan, J. D. 等の「Chem. Mater.」1996, 8, 1250-1259)。

【0005】それらはいずれも、シルセスキオキサンの籠型構造（cage）に欠損があるもの、いわゆる不完全な籠型構造（完全な8面体状ではなく、その1部が欠損した構造）のものをシロキサンで結合した共重合体の製造方法について開示するものである。

【0006】又、Lichtenhan, J. D. 等は、不完全な籠型構造のシルセスキオキサンをシロキサン等で結合したものを主鎖とする共重合体の製造方法、

30 及び籠型構造のシルセスキオキサンをペンドント共重合成分とし、メタクリル酸を共重合体主鎖成分とした共重合体の製造方法を開示している（「Comments on Org. Chem.」1995, 17, 115-130）。

【0007】更に、Lichtenhan, J. D. 等は、シルセスキオキサンの不完全な籠型構造の隅に位置するSiに結合するOHと、ビス（ジメチルアミノ）シラン等とを反応させたシルセスキオキサン-シロキサン

40 共重合体の製造方法を開示している（「Macromolecules」, 1993, 26, 2141-2142）。

【0008】一方、完全な籠型構造のシルセスキオキサンと他の化合物とを反応させる共重合体の製造方法が、先行技術として開示されている（Lichtenhan, J. D. , J. W. 等の米国特許第5,484,867号明細書、Alan Sellinger等の「Macromolecules」, 1996, 29, p2327-2330参照）。

50 【0009】米国特許第5,484,867号明細書に

は、完全な籠型構造のシルセスキオキサンの隅に一つのビニル基含有化合物を結合させ、更にその化合物(第6欄式(2)参照)を他の共重合体に前記ビニル基を介してグラフト重合させる、シルセスキオキサンのペンダントを有するグラフト共重合体の製造方法(同第13欄及び第14欄参照)、並びに両端にビニル基を有する共重合体(B)及び前記ビニル基含有シルセスキオキサン化合物(A)のビニル基どうしの反応により得たシルセスキオキサン付加ABA型プロック共重合体(同第8欄参照)の製造方法が開示されている。又、置換基等の可変要素が、得られる共重合体の熱特性、溶解性等に影響を与えるとの一般的記載がある。

【0010】上記「Macromolecules」, 1996, 29, p2927-2330には、プロパルギルメタアクリレートと籠型構造のシルセスキオキサンとをハイドロシリレーション(ヒドロシリル化)させることにより、メタクリレート基を複数の籠隅に導入した籠型シルセスキオキサンの製造法が記載され、又その方法で得たものが有機溶剤に可溶であることが記載されている。

【0011】しかしながら、上記の各文献には、水素化オクタシルセスキオキサンの水素と、両端にビニル基を有する化合物の少なくとも一方のビニル基とをヒドロシリル化により反応・結合させて水素化オクタシルセスキオキサンを一つ以上連結した、可溶性の共重合体を製造する方法について記載されてない。

【0012】又、Hoebbel等は、Si-O-結合を介してビニル基を籠の複数の隅に結合した完全な籠型のシルセスキオキサン化合物の製造方法を開示し、その化合物から得た共重合体は、透明なゲルとなること(即ち、その得られた共重合体は可溶性ではないこと)を報告している(D. Hoebbel等, J. Non-Crystalline Solids 176 (1994), 179-188)。

【0013】更に、I. Hasegawaは、シルセスキオキサンの籠型構造を壊さないで、単にジメチルシリ*

*ル基で結合する化合物を製造する方法について開示している(I. Hasegawa; J. of Sol-Gel Sci. and Technol. (1995) 5(2), 93-100)。

【0014】以上のとおり、公知文献のいずれにも、籠型構造を有する水素化シルセスキオキサン(即ち、水素化オクタシルセスキオキサン)と、式(2)で特定された両端にビニル基を有する化合物とを、ヒドロシリル化反応により反応させる、有機溶剤可溶性の、主鎖に水素化オクタシルセスキオキサンを有する共重合体の製造法に関しては開示されていない。又、前記公知技術以上に優れた耐熱性、耐候性、耐酸化性等を備え、優れた絶縁性を有する共重合体が望まれていた。

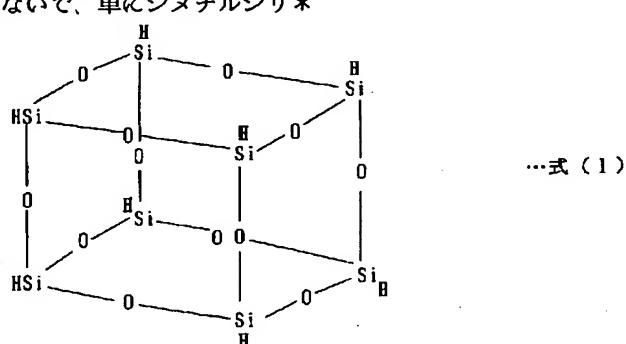
【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記要望に対応した材料、即ち水素化オクタシルセスキオキサンと、両端にビニル基を有する化合物とをヒドロシリル化により反応させた有機溶剤可溶性の共重合体(以下、「本発明の製造方法により得られる共重合体」と称する場合がある。)を製造する方法を提供することにある。ここで、両端にビニル基を有する化合物は、共重合体を構成するモノマー成分であり、また複数の水素化オクタシルセスキオキサンを結合する作用を有する意味で架橋剤であるとも言える。

【0016】

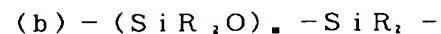
【課題を解決するための手段】本発明は、ハイドロシリレーション触媒(ヒドロシリル化触媒)の存在下、下記一般式(1)で表される水素化オクタシルセスキオキサン(A)の1モルに対して、下記一般式(2)で表されるビニル基含有化合物(B)(以下、本願においては「ジビニル化合物(B)」と称する。)を0.2モル以上、3モル未満の範囲で反応させることにより製造される有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体の製造方法である。

【化2】



(ここでLは、次の(a)又は(b)から選ばれる。

(a) 炭素数3~10の2価の炭化水素基、



m: $1 \leq m \leq 10$

(b) Rは、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基又は炭

素数6～9のアリール基)

【0017】水素化オクタシルセスキオキサン(A)は、式(1)で表されるごとく、籠型構造を有するもので、籠の隅を構成するSiH原子には、水素原子が結合している。本発明は、前記ジビニル化合物(B)を、前記水素化オクタシルセスキオキサン(A)どうしの結合部分(交互型ブロック共重合体成分)として用いることにより、両成分の構造上の特徴を活かし得る方法を提供するものである。

【0018】本発明の製造方法により水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体は、水素化オクタシルセスキオキサン(A)に由来する特性(例えば、強度及び電気特性)とジビニル化合物(B)に由来する柔軟性を併せ持つものである。このため該共重合体は含浸材料、層間材料、被膜又は成形材料の用途に適用して、優れた絶縁特性、耐熱性、強度等を發揮することができる。

【0019】本発明の製造方法により得られる水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体は、塗布、充填又は成形等の態様で所要部分に適用された後、自然放置あるいは適度な加熱等により、籠型構造隅部のSiHが、他の籠型構造隅部のSiHとの間にシロキサン結合を形成するものと考えられる。その結果、本発明により得られる共重合体は、三次元網状構造を構築して、機械特性に優れ、又安定性、耐熱性、耐酸化性、及び絶縁特性が改善された被膜、層、成形体、及び層間絶縁材料となることができる。

【0020】水素化オクタシルセスキオキサン化合物(A)が本発明の製造方法で規定する比率のジビニル化合物(B)に反応することにより、水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体が得られる。ここで、この特定のジビニル化合物(B)を用いることにより、前記共重合体に柔らかさ、柔軟性が導入され、上記各特性が相乗的に改善される。この共重合体に導入された柔軟性は、例えば、絶縁塗膜の場合、塗装のし易さを提供し、欠陥のない塗膜を形成し、更には得られた被膜の強靭性を生み出す。

【0021】オクタシルセスキオキサンは、一般に結晶性が高く、水素化オクタシルセスキオキサンも同様であり、このため、水素化オクタシルセスキオキサン単独で良好な被膜を得ることは容易ではなかった。本発明の製造方法で得られる水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体は、非結晶性であり、更に有機溶剤に可溶性であるため、水素化オクタシルセスキオキサンの持つ優れた特性(機械特性、電気特性、硬化性等)を、絶縁材料を始めとする多くの用途において発揮することが可能となった。

【0022】本発明の製造方法により得られる共重合体は、基材に適用された後、該共重合体のオクタシルセスキオキサン構造の有するSiHが、他のオクタシルセ

キオキサンの有する残存SiHとシロキサン結合を形成することにより硬化するものである。この硬化反応は、雰囲気や条件によっては水素ガスを副生物として発生する。例えば、絶縁材料の場合、実際に電子基板やシリコンウェハー上に適用された後、高温等の過酷な条件において、未反応の官能基どうしの反応により、副生物が生じることがある。本発明の製造方法により得られる共重合体の場合、副生物が生じたとしても、それが水素ガスであることは、炭素原子又は塩素原子を含む物質が副生する絶縁材料に比べて、適用対象に与える影響や、絶縁材料自体の電気特性や機械特性の維持の面で明かに有利な点である。

【0023】式(2) [CH₂=CH-L-CH₂=CH]で規定したジビニル化合物(B)におけるLは、次の(a)又は(b)から選ばれる。

(a) 炭素数3～10の2価の炭化水素基

(b) -(SiR₂O)_n-SiR₂-

m: 1≤m≤10

Rは、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数6～9のアリール基)

【0024】上記(a)の炭化水素基の炭素数が3よりも多いとモノマー成分が揮発し易く、取り扱い上の複雑さをもたらせる上、得られる共重合体の柔軟性が乏しくなる等の理由により物性の改善が十分ではない。又、一方炭素数が10を超えると共重合体中における籠型構造の水素化オクタシルセスキオキサンの割合が相対的に少くなり、前記本発明の共重合体の有する各種特性を十分に発揮しがたい。上記(a)の炭化水素基は、水素化オクタシルセスキオキサンの籠型構造隅部のSiHと反応して本発明の方法によって得られる共重合体が所期の効果を発揮できるものであれば、直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれであってもよく、また、置換基の一部が炭素原子や水素原子以外の異原子、例えばF、S i、O等であってもよい。炭化水素基として芳香族炭化水素基を選択する場合、耐熱性が向上する点で好ましい。なお、籠型構造の隅部のSiHとの反応を考慮すると、上記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であることが望ましい。

【0025】上記(b)のシロキサンの繰り返し単位に関する、mを1以上で、10以下としたこと、Rを規定したことも同様な理由である。Rに関して、アリール基を選択した場合、他に比べて耐熱性に優れている。

【0026】上記(b)中のLをより詳しい一般式で示すと、-R₁R₂Si-O-SiR₃R₄-、-(R₁R₂SiO)_n-SiR₃R₄-〔式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖若しくは分枝のアルキル基、又は炭素数6～9のアリール基、n=2～10〕である。

【0027】一般式(2)で表されるジビニル化合物(B)の具体例を以下に示す。一般式(2)においてL

【0028】水素化オクタシルセスキオキサン（A）の1モルに対して、ジビニル化合物（B）を0.2モル以上、3モル未満の範囲で反応させることが必要である。ジビニル化合物（B）を3モル以上とすると、得られる共重合体はゲル状となり、有機溶剤への溶解性が失われる。それは、ジビニル化合物（B）が過剰の場合、籠型構造の水素化オクタシルセスキオキサンの隅部に必要とするより多くのジビニル化合物（B）が付加して、必要とするより多くの架橋構造が形成されるのが原因と考えられる。一方、0.2モル未満であると、架橋構造が必要とする程度に形成されずに、耐熱性、電気絶縁性、耐炎性、耐候性、及び強度、強靭性等の機械的特性が悪くなり、その製品は、絶縁性材料として必要なこれらの諸特性を併せ持つことができなくなる。

{0029}

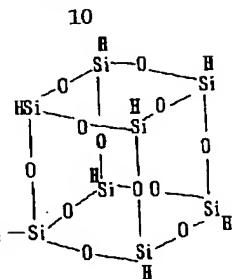
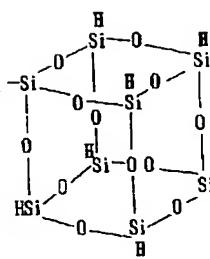
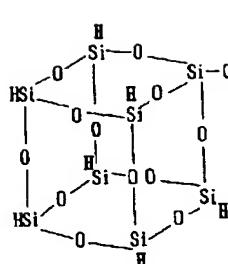
【発明の実施の形態】本発明を一層理解し易くするため、本発明の製造方法における原料となる水素化オクタシルセスキオキサンの製造例を含め、この発明の実施例及び比較例を示す。ただし、これらによって、本発明をそれらの実施形態にのみ限定すべきものでないことはいうまでもない。

〔水素化オクタシルセスキオキサンの製法〕特公昭43-31838号・実施例1記載の方法に従って、固体樹脂状重合体を製造する工程において、ベンゼン相を中性になるまで洗浄後、ベンゼン溶液を濾過して得られた不溶性物質を採取し、ヘキサンで洗浄した。そして、このヘキサンに不溶な物質を下記の方法により分析した。

[0030] 移動相として TSK_{gel} G2000H_R カ 50

ラムとトルエンを具備したトーソークロマトグラフによりGPCを実施した。¹H及び²⁹SiのNMRスペクトルをBruker 300 MHz 分光計に記録した。グラファイトモノクロメーターとCuK α 放射により、Jeol JDX-3530回折計で、X線回折分析を行なった。GC質量分析を、DB-5カラムを用いた島津GC-MSQP1000EXクロマトグラフで行なった。初期温度80°C、温度上昇40°C/分で300°Cに昇温して、30分保持した場合に、最も良く分離した。

10 【0031】その分析の結果は次のとおりである。
 【同定データ】
 MS : (M-H) ← ; m/z = 423 d. IR (Nujol mull, KBr plates) : 2290
 (s), 1140 (vs), 918 (w), 885 (s)
 h, 870 (s), ^{29}Si NMR (C₆D₆, (CH₃)₂, Si=O, Cr(acac)₃, 0.026M) : δ = -84.452 (s).
 MS : マススペクトル
 IR : 赤外吸収スペクトル
 20 【0032】上記分析結果のデータによれば、前記製法により得られた、ヘキサンに不溶な物質が水素化オクタシルセスキオキサン ("T_n) であることが確認された。
 【0033】[水素化オクタシルセスキオキサン含有共重合体の合成] 水素化オクタシルセスキオキサン化合物(A)と特定のジビニル化合物(B)との反応は、トルエン等の有機溶剤中で、反応触媒として、通常のヒドロシリル化や付加型シリコーンゴム等に用いられるハイドロシリレーション触媒を用いて実施することができる。
 30 水素化オクタシルセスキオキサンは、上記方法により製造したものを用いたが、市販のものを用いることもできる。
 【0034】上記触媒の具体例としては、塩化白金、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、及びこれらの溶液が挙げられる。
 【0035】使用される触媒量は、特に制限はなく、反応に必要な量であればよいが、式(2)のビニル基1モルに対して1/100,000~1/100のモル比となるような量が好適である。
 40 【0036】有機溶剤としては、通常トルエンが用いられる。
 【0037】反応温度は、室温から有機溶剤の沸点未満の範囲で選択される。反応圧力は、常圧で行なわれることが多い。
 【0038】本発明の製造方法により得られる共重合体の繰り返し単位は、例えば下記の構造式で示される。
 【0039】
 【化3】



上記構造式で表される共重合体は、ビニル基が β 付加した構造を示しているが、反応により得られる共重合体が、ビニル基が α 付加した構造を含む共重合体となる場合もあることは明かである。

【0040】上記式では、ビニル基は、水素化オクタシルセスキオキサンの対角線の位置にある水素に対して反応した、線状構造を示す典型的な共重合体の事例を示している。実際製造される共重合体においては、水素化オクタシルセスキオキサンの3つ以上の水素に対して反応しているものが一部並存する場合等も考えられる。上記のごときジビニル化合物（B）を利用する事により、水素化オクタシルセスキオキサン（A）の結合も容易であるので、効率的に前記共重合体を製造することができる。又、縮合によりシロキサン結合を形成する共重合体反応に比べて、反応生成物の量が少なく、被膜等の最終製品への悪影響も押さえられる。結果として、被膜の欠陥の少なく、並びに強靭性等の機械的強度、及び絶縁性等の電気特性に優れた性状の最終製品が得られる。

【0041】更に、本発明の製造方法により得られる共重合体は、各反応成分（分子鎖の長さ、硬さ、構成原子等）、反応条件等により、不溶性になったり、あるいは、硬くなったり、柔軟になったりする。具体的に言えば、一般的には、連結成分（架橋成分）として、長い鎖の成分を用いれば、比較的柔軟な最終共重合体を得ることができる。又、同じ炭素数の連結成分の場合、分枝構造のものの方が、直鎖状のものより硬めの共重合体が得られる。又、一般的に、架橋成分が多くなるとそれだけ粘性の高い共重合体が得られる。実際に、これらの要素を調整することにより、得られる共重合体の性状をある程度は予測できるが、所望の性状の共重合体を得ることは簡単ではなく、十分な検討が必要である。

【0042】本発明の製造方法においては、非結晶で有機溶剤に溶解性の共重合体を得ることが最も重要である。それは、水素化オクタシルセスキオキサン（A）とジビニル化合物（B）とのモル比を、水素化オクタシルセスキオキサン1モルに対して、前記のごとく特定のジビニル化合物（B）を0.2モル以上、3モル未満とすることにより可能となる。

【0043】本発明製造法により得られた共重合体は、有機溶剤に可溶性である上、ジビニル化合物（B）によ

り粘度、柔軟性を確保できるので、水素化オクタシルセスキオキサンの特性である絶縁性、耐候性を十分に発揮できる。その結果、絶縁性被膜形成材料、耐候性塗層材料、積層用バインダー（層間絶縁）等として幅広い用途に利用できる。

【0044】その際、目的とする材料の性状に応じて、或いは塗装等の適用方法に応じて、共重合体の粘度、柔軟性等も、共重合成分であるジビニル化合物（B）、即ち結合成分（架橋成分）を適宜選択することにより調整できることも、本発明の製造方法の特徴である。

【0045】又、必要に応じて、本発明の製造方法によって得られた共重合体に、所期の性状を損なわない範囲で、他の共重合体をブレンドして使用することは差し支えない。又、絶縁被膜、耐候性被膜、あるいは積層体のバインダー層、含浸絶縁材料等において通常使用される、酸化防止剤、着色剤、充填剤等を添加することができる。

【0046】得られた共重合体は、通常は反応成分の反応が完了していってモノマー成分を含まないので、保存性があり、そのまま用いることができる。反応が完了していない場合は、モノマーを除去することもできる。

【0047】ジビニルテトラメチルジシロキサン（ViMe₂Si₂O）を架橋成分とする場合の製法について詳述する。磁気攪拌棒及び空冷圧縮機を具備する、窒素雰囲気化の1Lの三つ口反応フラスコに、水素化オクタシルセスキオキサン13.5g（0.032モル）と、チッソ雰囲気下にナトリウムから蒸留したトルエン700mLに溶解したジビニルテトラメチルジシロキサン{（ViMe₂Si₂O）}5.95g（0.032モル）を装填した。これに攪拌しつつジビニルテトラメチルジシロキサンの0価白金錯体のトルエン溶液（白金を重量割合で200ppm含む）を0.05g加えた。添加後20時間60°Cに保って反応させ、その後冷却され、濾過され、回転蒸発機により乾燥状態にされた。更に、動的真空下、周辺温度で乾燥した。75mLのヘキサンにより、少量残った過剰の水素化オクタシルセスキオキサンから重合体を分離した。僅かに溶解している水素化シルセスキオキサン（1.7g）を濾過除去した。MIBKは真空により濾過物から除去され。固体共重合体を動的真空により40°Cで3時間乾燥した。収量は、

16. 26 g であり、理論値の 91. 3% であった。
【0048】以下に、本発明について、実施例を用いてより詳細に説明する。実施例は、本発明をより詳細に理解するのに利用するものであって、この内容によって、本発明が規定されるものでない。

【0049】

【実施例】【実施例 1】200 mL フラスコ中で、水素化オクタシルセスキオキサン 2. 12 g (0. 005 モル) を 100 mL のトルエンに溶解した。この溶液にジビニルテトラメチルジシロキサン 0. 97 g (0. 005 モル) を加え更にジビニルテトラメチルジシロキサンの 0 倍白金錯体のトルエン溶液 (白金を重量割合で 20. 0 ppm 含む) を 0. 05 g 加えた。その後アルゴン気流下で攪拌しながら、55 °Cまで加熱して、20 時間の間温度を 55 °C に保った。反応終了後、室温まで冷却し、有機溶剤を減圧下で留去した。このポリシロキサンは、トルエン、クロロホルム、メチルイソブチルケトンに可溶であった。

【0050】このポリシロキサンの特性は、下記のとおりである。

²⁹Si-NMR : d 8. 44, d (-a 及び b - エチレン-Me₂SiO-) d 65. 60 (エチレン-SiO_{3/2}-) d - 84. 61 (HSiO_{3/2}-)

この共重合体は、基本的には、水素化オクタシルセスキオキサンがジビニル化合物で結合された共重合体であり、有機溶剤に可溶である。

【0051】【実施例 2～9】及び【比較例 1】水素化オクタシルセスキオキサン (A) に対するジビニル化合物 (B) [共重合体構成成分：架橋剤といふこともできる。] の配合比とジビニル化合物 (B) の種類を表 1 に記載したとおりにして、他の条件は実施例 1 と同様にして、実施例 2～9 及び比較例を実施した。

【0052】【実施例 10】200 mL フラスコ中で水素化オクタシルセスキオキサン 1. 50 g (0. 0035 モル) を 100 mL のトルエンに溶解した。この溶液にジビニルベンゼン 0. 455 g (0. 0035 モル) とジビニルテトラメチルジシロキサンの 0 倍白金錯体のトルエン溶液 (白金を重量割合で 200 ppm 含む) を 0. 05 g 加えた。その後アルゴン気流下で攪拌しながら 60 °Cまで加熱し、20 時間温度を一定に保った。反応終了後、室温まで冷却し、有機溶剤を減圧下で留去した。ポリシロキサンを白色ワックス状の固体として得た。このポリシロキサンは、トルエン、クロロホルム、メチルイソブチルケトンに可溶であった。このポリシロキサンの特性は、下記のとおりである。²⁹Si-NM

R : d 8. 44, d (-a 及び b - エチレン-Me₂SiO-) d 65. 60 (エチレン-SiO_{3/2}-) d - 84. 61 (HSiO_{3/2}-)

【0053】【実施例 11】水素化オクタシルセスキオキサン (A) に対するジビニル化合物 (B) [共重合体構成成分] の配合比とジビニル化合物 (B) の種類を表 1 に記載したとおりにして、他の条件は、実施例 10 と同様にして反応させた。

【0054】【比較例 2】150 mL のトルエンに溶解した 12. 7 g のトリクロルシラン (HSiCl₃) 溶液を、激しく攪拌した 200 mL のトルエン、80. 3 g の硫酸 (95～98% H₂SO₄) 及び 60. 4 g の発煙硫酸 (15% SO₃) からなる混合物中にゆっくり添加した。酸媒質へのシランの添加は、6. 5 時間にわたって行なわれた。添加完了後、反応混合物を分液漏斗中に注ぎ、酸相を除去した。トルエン相を中性になるまで洗浄した後、トルエン溶液を濾過して、0. 1 g の不溶性物質を得た。次いでトルエン溶液を蒸発、乾燥固化して、4. 9 g (収率 97. 8%) の固体状樹脂重合体 (HSiO_{3/2}) を得た。この樹脂を表 2 における「従来の水素化シルセスキオキサンからなる樹脂」とした。

【0055】【比較例 3】特公昭 43-31838 号・実施例 1 記載の方法に従って得られたヘキサンに完全に可溶な固体樹脂状重合体 (水素化シルセスキオキサン) の 8. 5 g (水素化オクタシルセスキオキサン換算で 0. 020 モル) をアルゴン雰囲気下で 400 mL のトルエンに溶解し、そこへジビニルテトラメチルジシロキサンの 0 倍白金錯体のトルエン溶液 (白金を重量割合で 200 ppm 含む) を 0. 05 g とジビニルテトラメチルジシロキサン ((Me₂V₂Si)₂O) の 4. 0 g (0. 021 モル) を加え、60 °Cで 64 時間攪拌させた。そして、この溶液を濾過し、残留物を室温にて減圧したところ、ゲル状の固体が得られた。このものはトルエンに不溶であった。また、ヘキサンにも不溶であった。

【0056】上記の実施例 1～11 及び比較例 1 の製法によって得た、水素化シルセスキオキサン ("T₁") と各種のジビニル化合物を原料とした共重合体の性状を表 1 に纏めた。

【0057】【表 1】水素化オクタシルセスキオキサン (A) ("T₁) と各種のジビニル化合物 (B) を用い、そのモル比を変えて得た共重合体の性状
【表 1】

表1 水素化オクタシルセスキオキサン(A)と各種ジビニル化合物(B)のモル比を変えて得られた共重合体の性状

実施例及び番号	[上段]ジビニル化合物(B)の種類(構造) [下段]"T _a に対するジビニル化合物(B)のモル比 ("T _a を1モルとして換算)	生成物の性状	数平均分子量	重量平均分子量	Tg [°C]	収率[%]	450°Cでの重量損失[%]
実施例1	ViMe ₂ SiOSiMe ₂ Vi 1.0	可溶性固体	3090	60100	30	91.3	11
実施例2	ViMe ₂ SiOSiMe ₂ Vi 0.25	可溶性固体	約1000	約1300			
実施例3	ViMe ₂ SiOSiMe ₂ Vi 1.5	可溶性固体	3610	93400	70	86.4	
実施例4	ViMe ₂ SiOSiMe ₂ Vi 2.0	可溶性固体	6360	331400	115	96.2	4
実施例5	ViPh ₂ SiOSiPh ₂ Vi 0.25	可溶性固体	1020	1360			
実施例6	ViPh ₂ SiOSiPh ₂ Vi 0.5	可溶性固体	1310	12600			
実施例7	ViPh ₂ SiOSiPh ₂ Vi 1.0	可溶性固体	2400	108600		93.5	
実施例8	Vi(Me ₂ SiO) ₅ SiMe ₂ Vi 1.0	可溶性液状	4410	8230	60	84.2	
実施例9	Vi(Me ₂ SiO) ₅ SiMe ₂ Vi 1.0	可溶性液状	3250	7790	70	92.4	
実施例10	ViC ₆ H ₄ Vi 1.0	可溶性固体	9670	17540		96.4	
実施例11	ViC ₆ H ₄ Vi 2.0	可溶性固体	9980	284000			
比較例1	ViMe ₂ SiOSiMe ₂ Vi 3.0	ゲル状	-	-			

"T_a:水素化オクタシルセスキオキサン

Vi:ビニル基

Me:メチル基

Ph:フェニル基

Tg、収率、450°Cの重量損失の各欄において、空欄の箇所は測定を行っていない。

【0058】本発明の製造方法によって、水素化オクタシルセスキオキサン(A)の1モルに対して、ジビニル化合物(B)を0.2モル以上、3モル未満の範囲で反応させることにより所期の共重合体を製造することができるが、表1に示された結果から明らかのことおり、その範囲中、特に0.25モル以上で2モルの範囲のものが、有機溶剤可溶性共重合体を得るのに適した範囲である。

【0059】【各種ポリシリコキサン重合体とそれにより形成された被膜の誘電率】実施例1及び実施例10で得た本発明共重合体、並びに比較例2で得た「従来のシリ

40 セスキオキサンからなる樹脂」をそれぞれ固形分20重量%となるようにトルエンに溶解し、そのトルエン溶液をシリコンウェハーにスピンドルコートした。

【0060】そして、窒素雰囲気下で、そのウェハー上の塗膜を100°Cで1時間加熱し、更に200°Cで2時間加熱した。次にアルゴン雰囲気下で、5°C/分の昇温速度で40分加熱した。その後その被膜を最終的に400°Cにして1時間加熱して、厚さ約500nmの被膜を得た。これらの被膜について周波数を変えて誘電率を測定した結果を表2に示す。

50 【0061】【表2】各種材料からなる被膜とその誘電

* * 【表2】

表2 各種被膜とその誘電率

被覆材料 誘電率 (周波数)	実施例1で 得られた 本発明 共重合体	実施例10 で得られた 本発明 共重合体	比較例2で得られた 従来の水素化 シルセスキオキサン からなる樹脂
0. 1 KHz	2. 70	2. 77	3. 45
1. 0 KHz	2. 70	2. 77	3. 45
10. 0 KHz	2. 70	2. 77	3. 44
100 KHz	2. 68	2. 76	3. 43
1. 0 MHz	2. 66	2. 75	3. 40
10. 0 MHz	2. 61	2. 75	3. 37

誘電率の測定に使用した装置：Hewlett-Packard 4194A Impedance Analyzer

【0062】特に高い周波数における誘電率は、絶縁性と負の相関がある。即ち、誘電率が低いと、絶縁性が優れていることを示す指標となる。上記表2は、本発明の製造方法により得られた共重合体が、特に高い周波数において他の比較例に比較して、誘電率が低く、又絶縁性が優れていることを示している。

【0063】又、本発明の方法により得られた共重合体は、水分に触れない状態で保管することにより、十分な保存安定性が得られる。塗布、含浸等の手段により適用された後は、空気中の水分を吸収して（必要に応じて加温）架橋が進み、硬化して必要な機械的、電気的（絶縁性）特性を備えた層及び被膜となる。以上のとおり、本発明の製造方法により得られた共重合体は、絶縁材料として優れた性質を有する。

【0064】

【発明の効果】本発明は、籠型構造の水素化オクタシルセスキオキサンと、共重合体の性状を調整できるジビニ

ル化合物（共重合体成分）とから有機溶剤可溶性の、非結晶性共重合体を製造する方法を提供することができる。

【0065】本発明の製造方法により得られた共重合体は、有機溶剤に可溶性である上、ジビニル化合物（B）により、粘度、柔軟性を確保できることにより、水素化オクタシルセスキオキサンの特性である絶縁性、耐熱性、耐候性を十分に発揮できる。その結果、得られる共重合体の安定性、耐酸化性、及び強度、強靭性等の機械特性をも改善できる。

【0066】これらの諸特性を活用し、絶縁性被膜形成材料、耐候性塗層材料、積層体用バインダー（層間絶縁）、トランス含浸絶縁材料、絶縁成形材料等として幅広い用途に利用できる。

【0067】本発明の好適な実施形態を特定の用語を用いて記載したが、その記載はただ説明を目的とするためのものであり、特許請求の範囲の精神又は範囲において、変更及び変化の態様がなされ得ることと解されるべきである。

HIS PAGE BLANK (USPTO)